

量子化学中的 $X\alpha$ 方法及其应用

李 俊 清

安徽科学技术出版社

责任编辑：刘海山

封面设计：陈乐生

量子化学中的 X_α 方法及其应用

李俊清

安徽科学技术出版社出版

(合肥市跃进路1号)

安徽省新华书店发行 安徽新华印刷厂印刷

开本：850×1168 1/32 印张：12.5 字数：307,000

印数：0,001—5,000

1984年8月第1版 1984年8月第1次印刷

统一书号：15200·47 定价：2.55元

前 言

本书所介绍的是六十年代末期发展起来的一种量子化学计算方法——多重散射 X_α 方法。该方法具有精确度高和节省计算机时间两大优点，比较适用于对较大分子和原子簇体系的计算。十几年来，多重散射 X_α 方法成功地应用在化学、物理、材料科学、生物学等领域中，并取得了可喜的成果，已成为一种重要的量子化学计算方法，是研究物质的结构与性质的有力理论工具。

本书主要讨论了多重散射 X_α 方法的原理、应用及其计算程序的使用方法。在讨论过程中，对其公式的推导力求详尽，对其物理图象的描述力求直观，并对其发展历程作了简单的介绍，以使化学、物理等系的大学高年级学生和研究生容易阅读本书。

本书共分六章。第一章介绍了量子化学的基础知识及其一般的计算过程；第二章用了相当篇幅介绍了自洽场分子轨道理论、从头计算法和半经验计算方法。原因主要是由于多重散射 X_α 方法是在Hartree-Fock自洽场方法的基础上发展起来的，其次是为了比较多重散射 X_α 方法与传统的分子轨道方法之间的差别；第三章和第四章系统地讨论了 X_α 方法和多重散射 X_α 方法；第五章介绍了多重散射 X_α 方法在不同领域中的应用；第六章是对多重散射 X_α 计算程序的详细说明，并附有计算示例，以便使对实际计算有兴趣的读者，在读完这本书后，能用多重散射 X_α 计算程序对其研究领域中所提出的问题进行计算，而不会碰到原则上的困难。书后附有该计算程序的主要部分。

美国波士顿学院化学系潘毓刚教授曾给予作者许多热情的帮助和指导，审阅了本书的原稿并为本书写了序言；中国科学技术

大学近代化学系刘凡镇、何天敬、张永锋、王俭同志和中国科学院安徽光机所祝继康同志审阅了本书的原稿，并提出很多宝贵意见；美国哈佛大学化学系 M.Cook 博士和 M.Karplus 教授曾把多重散射 X 计算程序送给作者，并同作者进行过多次十分有益的讨论；中国科学技术大学辛厚文教授曾对本书提出过很多建设性的意见，在此一并致谢。

由于时间仓促加之作者学识有限，本书的缺点错误在所难免，祈请读者批评指正。

李俊清

于中国科学技术大学

1983 年 7 月

序

近年来, 自洽场多重散射 X_α 方法在量子化学计算中发展很快, 同时应用的范围也愈来愈广。因为这种方法的基本精神虽然与 Hartree 的原本计算构想相同(即用直接求解单电子 Schrödinger 方程的方法), 但自洽场多重散射 X_α 方法却不用那种招致很大计算困难的 LCAO 模式。用这种方法计算相当复杂的分子所得的结果, 其精确度一般都高于用 LCAO 方法所作的最好的 Hartree-Fock 计算结果; 而所消耗的计算机时间一般只有后者的千分之几。因此, 这种方法成为计算大分子、含重原子的大分子和研究催化剂、催化反应、材料科学、固态物理、表面化学和物理等的重要工具。这种方法目前在(中国)国内应用还不普遍, 为了帮助初学者掌握这一重要的计算方法, 李俊清同志结合他在我研究室从事自洽场多重散射 X_α 计算工作两年余的经验, 写了这本对基本原理说明清晰、公式推导详尽的《量子化学中的 X_α 方法及其应用》。希望通过这本书能促进国内对这种方法的普遍使用。

美国波士顿学院化学系教授

中国科学院兰州化学物理研究所名誉教授

吉林大学和兰州大学名誉教授

潘毓刚

1983 年 6 月 13 日

于北京旅次(万寿路宾馆)

目 录

第一章 量子化学基础	(1)
1.1 Schrödinger 方程	(1)
1.2 算符和波函数	(3)
1.3 Born-Oppenheimer 近似	(6)
1.4 原子单位	(7)
1.5 变分法	(9)
1.6 轨道近似	(11)
1.7 电子自旋和反对称波函数	(14)
1.8 轨道展开和 Schrödinger 方程的矩阵形式	(16)
1.9 久期方程的简化	(19)
1.10 Virial 定理	(21)
1.11 Hellmann-Feynman 定理	(25)
参考文献	(30)
第二章 自洽场分子轨道理论	(31)
2.1 分子轨道	(31)
2.2 Hartree-Fock 方程	(39)
2.3 Roothaan 方程	(43)
2.4 闭壳层体系的计算	(44)
2.5 轨道能量的应用和 Koopmans 定理	(48)
2.6 开壳层体系的波函数	(52)
2.7 开壳层体系的计算	(57)
2.8 电子相关与多组态自洽场方法	(63)
2.9 从头计算方法中的基函数选择问题	(66)

2.10	半经验的计算方法	(63)
	参考文献	(72)
第三章	X_α 方法	(73)
3.1	交换势的直观解释	(73)
3.2	交换势的统计平均近似和 X_α 方程	(77)
3.3	α 值的确定	(83)
3.4	X_α 能量本征值与总能量之间的关系	(86)
3.5	过渡态	(88)
3.6	X_α 方法中的 Virial 定理	(94)
3.7	X_α 方法中的 Hellmann-Feynman 定理	(97)
3.8	球对称势场体系的 X_α 方程求解问题	(100)
3.9	自旋极化的 X_α 计算	(104)
	参考文献	(106)
第四章	多重散射 X_α 方法	(108)
4.1	引言	(108)
4.2	muffin-tin 近似	(111)
4.3	多重散射 X_α 方程的解	(113)
4.4	久期方程	(122)
4.5	价轨道和内层轨道的计算	(130)
4.6	muffin-tin 势的表达式和体系总能量的计算	(133)
4.7	重叠球近似和参数的选择	(139)
	参考文献	(143)
第五章	多重散射 X_α 方法的应用	(145)
5.1	小分子的计算	(145)
5.2	多原子分子和基团的计算	(146)
5.3	过渡金属络合物和化合物的计算	(147)
5.4	固体材料的计算	(149)
5.5	轨道电负性和催化剂的计算	(150)

5.6	电荷分割近似和单电子性质的计算	(152)
	参考文献	(156)
第六章	多重散射 X_α 程序说明	(160)
6.1	原子的 X_α 程序 (XATOM) 说明	(160)
6.2	原子的电荷密度数据库 (XATOMRHO)	(165)
6.3	对称性程序 (XASYMFN) 说明	(166)
6.4	分子起始势的计算程序 (XAINPOT) 说明	(172)
6.5	自洽场程序 (XASCF) 说明	(177)
6.6	单电子性质程序 (XAONELP) 说明	(187)
附录 1	102个原子的 X_α 原子轨道能量表	(189)
附录 2	化学上重要对称群的特征标表	(205)
附录 3	分子起始势的计算程序 (XAINPOT)	(222)
附录 4	自洽场程序 (XASCF)	(275)

第一章 量子化学基础

本章所讨论的内容是计算原子和分子体系性质时所涉及到的量子化学基本理论。在讨论过程中，不过于追求量子理论的系统性和完整性，只是对一般量子化学的计算过程做一个大概的描述，为不熟悉本领域的读者提供一个轮廓，并为以后各章内容的引入打下必需的理论基础。

1.1 Schrödinger 方程

量子化学所处理的体系是原子、原子簇（即一群原子）和分子。处理这些微观粒子体系，一般需要解 Schrödinger 方程。

考虑由 N 个电子和 ν 个原子核组成的体系，把原子核和电子都看成是点电荷，忽略相对论效应和其它次要的相互作用，这些粒子之间的相互作用就只有 Coulomb 作用。由此我们可以建立该体系的 Schrödinger 方程。按经典力学，体系的总能量 E 为其动能 T 和 Coulomb 势能 V 之和

$$E = T + V \quad (1-1)$$

T 和 V 的经典表达式为

$$T = \sum_{a=1}^{\nu} \frac{P_a^2}{2M_a} + \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_i} \quad (1-2)$$

$$V = \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^{\nu} -\frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_{a>\beta=1}^{\nu} \sum_{i=1}^N \frac{Z_a Z_{\beta} e^2}{R_{a\beta}} + \sum_{i>j=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1-3)$$

式中 α 和 β 是核的标记； i 和 j 是电子的标记； P^2 是动量绝对值的平方； M 和 m 分别表示核和电子的质量； Z 是原子序数； r 和 R 表示距离； $-e$ 表示电子的电荷。(1—2) 式中的第一项是原子核的总动能；第二项是电子的总动能。(1—3) 式的第一项是电子和核的相互作用势能；第二项是核和核的相互作用势能；第三项是电子和电子的相互作用势能。

若将 $-i\hbar\nabla$ 代替 (1—2) 式中的 $\mathbf{P}$ (因为 $P^2 = \mathbf{P} \cdot \mathbf{P}$) ,

$$-i\hbar\nabla \rightarrow \mathbf{P} \quad (1-4)$$

便得到体系总能量的 Hamilton 算符 (本书用黑体字母表示算符和向量) ;

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} \quad (1-5)$$

式中 $\mathbf{T}$ 为体系的动能算符， $\mathbf{V}$ 为体系的势能算符，其表达式分别为

$$\mathbf{T} = \sum_{\alpha=1}^{\nu} -\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \quad (1-6)$$

$$\mathbf{V} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{\nu} -\frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{\alpha > \beta=1}^{\nu} \sum_{i=1}^{\nu} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} + \sum_{i > j=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1-7)$$

其中 $\hbar$ 为 Planck 常数 h 除以 2π 。在直角坐标系中， ∇ 的表达式为

$$\nabla = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \quad (1-8)$$

于是，该体系的定态 Schrödinger 方程为

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (1-9)$$

式中 E 是体系的总能量； Ψ 是描述体系状态的函数，称之为波函数，其物理意义将在下节讨论。解方程 (1—9)，便可得到该体系的能量和波函数。Schrödinger 方程正确地反映了微观粒子的

运动规律，其正确性已为在各种情况下从方程得出的结论与实验结果相一致而得到证实。

本书所讨论的内容主要集中于如何求解定态 Schrödinger 方程 (1—9)，并不涉及与时间相关联的现象、外场的影响和磁相互作用。

1.2 算符和波函数

在量子化学中，需要用算符表示力学量。算符指的是数学上的运算符号，算符 F 作用在函数上，意味着对这个函数实行某种运算。两个算符相乘作用在函数上，表示对这个函数实行两次运算，如

$$GF\phi = G(F\phi)$$

一般说来，

$$GF\phi \neq FG\phi$$

但如果对任意函数 ϕ ，都有

$$GF\phi = FG\phi$$

成立，则称算符 F 和 G 对易，并记为

$$GF - FG = 0 \quad (1-10)$$

如果算符 F 满足

$$F(c_1\phi + c_2\psi) = c_1F\phi + c_2F\psi \quad (1-11)$$

则 F 为线性算符。式中 c_1 和 c_2 为任意常数； ϕ 和 ψ 为任意函数。

如果算符 F 满足

$$\int \psi^* F\phi d\tau = \int (F\psi)^* \phi d\tau \quad (1-12)$$

则 F 为厄米算符。式中 ψ 和 ϕ 是任意函数，“*”表示复数共轭。上式积分是对所有变量和整个空间进行的。

对于量子化学所处理的体系，其每个可观测的力学量都对应

一个线性厄米算符。

如果算符 F 作用于函数 Ψ ，其结果为一个常数 f 与 Ψ 的乘积，

$$F\Psi = f\Psi \quad (1-13)$$

则 f 称为算符 F 的本征值； Ψ 称为算符 F 的本征函数；方程 (1-13) 称为算符 F 的本征值方程。

上节我们所讨论的 Schrödinger 方程 (1-9)，实际上是 Hamilton 算符 H (在本书所处理的体系中即是能量算符) 的本征值方程，体系的能量 E 即是 H 的本征值，波函数 Ψ 是 H 的本征函数。可以验证，体系的能量算符 H 是线性厄米算符；同样，体系的其它力学量也都各自对应一个线性厄米算符 F 。 F 的构造方法也与 H 相同，即写出 F 所对应力学量的经典表达式，作 (1-4) 式的代换，便得到算符 F 的表达式。能量算符 H 的本征值 E 表示体系的一个能量值，显然 E 是实数；其它力学量算符 F 的本征值 f 也都表示该力学量的一个取值， f 必定都是实数。实际上，所有线性厄米算符 F 的本征值都是实数。而且，线性厄米算符不同本征值的本征函数相互正交，即如果

$$F\Psi_i = f_i\Psi_i,$$

$$F\Psi_j = f_j\Psi_j,$$

且 $f_i \neq f_j$ ，则 Ψ_i 和 Ψ_j 正交：

$$\int \Psi_i^* \Psi_j d\nu = 0 \quad (1-14)$$

上式的积分是对所有变量和整个空间进行的。(1-14) 表示体系不同本征值 f 的本征函数正交*，由此得到：体系不同能量 E 的波函数正交。

下面我们讨论波函数。微观粒子具有波粒二象性，这就需要

* 当两个或更多的本征函数对应于同一个本征值时，则上述的论证即不成立。然而在这种情况下，总可以造出其正交的本征函数集。

用波和粒子两种图象来描述它们。在量子化学中，是用波函数来描述微观粒子的运动状态，因此，波函数是体系的态函数。如体系的状态用波函数 Ψ 来描述，则称体系处在 Ψ 态。波函数绝对值平方的物理意义是在单位体积内发现粒子的几率，如果用 ρ 来表示几率密度，则

$$\rho = \Psi^* \Psi \equiv |\Psi|^2 \quad (1-15)$$

按照波函数的这种统计解释，在整个空间发现粒子的几率应是 1，即

$$\int |\Psi|^2 d\tau = 1 \quad (1-16)$$

我们称满足(1—16)式的 Ψ 为归一化的波函数。同时，这种统计解释还要求 Ψ 是单值的、有限的和连续的。以后我们用的波函数都满足这些条件。

我们引入了波函数来描述体系的状态，但到底用波函数能不能确切描述体系的状态，这还需考察波函数所能给出的信息。量子理论揭示，体系力学量的平均值 $\langle F \rangle$ 、对应的算符 F 和波函数 Ψ 之间满足

$$\langle F \rangle = \int \Psi^* F \Psi d\tau \quad (1-17)$$

因而，波函数一经确定，体系任一力学量的平均值也就由(1—17)式所确定，体系的状态也就随之确定。可见，波函数确实可以描述体系的状态，只是这种描述是在统计的意义上罢了。换句话说，体系的各种性质都可以用波函数来计算出来。因此，求解 Schrödinger 方程(1—9)，以得到体系的波函数，就自然成为量子化学中各种计算方法所要解决的核心问题。后面所讨论的内容，都是围绕如何求解 Schrödinger 方程这一核心问题展开的。

然而，Schrödinger 方程(1—9)实在是太复杂了，实际上除了屈指可数的几个最简单的体系可以直接精确求解 Schrödinger 方程之外，其余体系都无法直接求解 Schrödinger 方程，其

原因是数学处理的困难。在实际计算中，不得不借助于某些近似方法，从而得到近似的波函数，并以此说明复杂体系的主要特性，这就必须在方程 (1—9) 中引进一些重要简化，以便使数学处理容易进行。因此，在着手解方程 (1—9) 之前，要先设法简化它。

1.3 Born-Oppenheimer 近似

(1—6) 式中的第一个求和代表原子核的动能，第二个求和代表电子的动能。考虑到原子核的质量比电子的质量大 $10^3 \sim 10^4$ 倍，因而电子的运动速度比原子核的运动速度大得多。当原子核进行任一微小运动时，迅速运动的电子总可以跟得上核力场的微小变化，而建立起新的运动状态。这就是说，在电子运动时，可以近似地把核看成是固定不动的。或者按照经典的说法，在电子运动一周的时间内，原子核构型的改变是可以忽略的。根据这种物理图象，Born 和 Oppenheimer 将核的运动和电子的运动分离开来，在求解电子问题时，可以认为原子核是固定在给定的位置上。这种近似称为 Born-Oppenheimer 近似或绝热近似。

在 Born-Oppenheimer 近似下，对于给定的分子构型，(1—7) 式中的核间排斥势能算符 $V_{..}$ 是常数，即

$$V_{..} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta=1}^{\nu} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} = V_{..} \quad (1-18)$$

我们将电子的运动与核的运动分离开来*，则电子的动能算符为

$$T_{..} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad (1-19)$$

式中脚标“e”表示电子。如果令电子的势能算符为 $V_{..}$ ，则

* 本书不讨论核的运动方程。

$$V_{..l} = - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^v \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_{i>j=1}^N \sum_{l=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1-20)$$

于是, Hamilton 算符为

$$H' = T_{..l} + V_{..l} + V_{..} \quad (1-21)$$

Schrödinger 方程变为

$$(T_{..l} + V_{..l} + V_{..})\Psi_{..l} = E'\Psi_{..l} \quad (1-22)$$

略去 H' 中的常数并不影响波函数, 只使能量减少同一常数值。

因为由 (1-22) 式得到

$$(T_{..l} + V_{..l})\Psi_{..l} = (E' - V_{..})\Psi_{..l}$$

因而在计算中不必考虑 $V_{..}$, 最后再把 $V_{..}$ 加到所解出的能量上, 即令

$$E_{..l} = E' - V_{..} \quad (1-23)$$

便得到了电子的 Schrödinger 方程

$$(T_{..l} + V_{..l})\Psi_{..l} = E_{..l}\Psi_{..l}$$

或写成

$$H_{..l}\Psi_{..l} = E_{..l}\Psi_{..l}$$

去掉脚标 el 后变为

$$H\Psi = E\Psi \quad (1-24)$$

其中

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^v \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_{i>j=1}^N \sum_{l=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1-25)$$

E 为 N 个电子的总能量, Ψ 是 N 个电子的波函数。

1.4 原子单位

在量子化学的计算中常采用原子单位, 长度以 Bohr 半径为

单位 (a_0), 能量以 hartree 为单位, 质量以电子质量为单位。由于

$$1a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.5292 \text{ \AA}$$

$$1\text{hartree} = \frac{me^4}{\hbar^2} = 27.21\text{eV}$$

将 $r = (\hbar^2/me^2)r'$ 和 $E = (me^4/\hbar^2)E'$ 代入到 (1-25) 中, 则 (1-24) 式变为

$$\left[\sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{1}{\left(\frac{\hbar^2}{me^2}\right)^2} \nabla_i'^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^v \frac{Z_a e^2}{r'_{ia}} \frac{me^2}{\hbar^2} + \sum_{i>j=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{e^2}{r'_{ij}} \frac{me^2}{\hbar^2} \right] \Psi = \frac{me^4}{\hbar^2} E' \Psi$$

约去 $me^4/\hbar^2$ 并略去 “'”, 便得到以原子单位表示的 Schrödinger 方程

$$\left(\sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^v \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i>j=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi = E \Psi \quad (1-26)$$

在用 X_α 方法的计算中, 常采用 rydberg 为能量单位,

$$1\text{rydberg} = \frac{1}{2}\text{hartree}$$

这时 Schrödinger 方程有如下形式

$$\left(\sum_{i=1}^N -\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^v \frac{2Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i>j=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{2}{r_{ij}} \right) \Psi = E \Psi \quad (1-27)$$

经过 Born-Oppenheimer 近似并采用原子单位以后, 已将由 N 个

电子和 ν 个原子核体系的计算问题简化为求解 N 个电子体系的 Schrödinger 方程 (1—26) 的问题, 原子核位置坐标只作为参数出现在 (1—26) 中, 进而可将 (1—26) 写成紧凑的形式

$$\mathbf{H}(1, 2, \dots, N)\Psi(1, 2, \dots, N) = E\Psi(1, 2, \dots, N) \quad (1-28)$$

其中 $1, 2, \dots, N$ 分别代表 N 个电子坐标。

1.5 变 分 法

在量子化学中, 最常用的近似方法之一是变分法。本节先证明变分原理, 然后讨论怎样用变分法处理问题。

变分原理 对于任何一个满足所要求边界条件的归一化的近似波函数 Ψ'_0 , 则

$$\int \Psi'_0 \mathbf{H} \Psi'_0 d\nu \geq E_0 \quad (1-29)$$

式中 $\mathbf{H}$ 是体系的 Hamilton 算符; E_0 是体系的最低能量 (基态能量)。

下面证明变分原理。假定 $\Psi_0, \Psi_1, \Psi_2, \dots$ 是 Schrödinger 方程 (1—28) 精确解, 所对应的能量为

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \quad (1-30)$$

即 Ψ_i 和 E_i 满足

$$\mathbf{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (1-31)$$

设 $\Psi_0, \Psi_1, \Psi_2, \dots$ 构成正交归一化的完全集合 [见 (1—14) 和 (1—16) 式], 即

$$\int \Psi_i^* \Psi_j d\nu = \delta_{ij} \equiv \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases} \quad (1-32)$$

则任何一个满足所要求边界条件的归一化的近似波函数 Ψ'_0 都可用这些函数展开到任何精确的程度